

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-007672

(43)Date of publication of application : 18.01.1994

(51)Int.Cl. B01J 20/02
C02F 1/28

(21)Application number : 04-321280

(71)Applicant : JOSEPH CROSFIELD & SONS LTD

(22)Date of filing : 05.11.1992

(72)Inventor : COCKETT KEITH R F
CONCANNON MARTIN
WEBB MAURICE

(30)Priority

Priority number : 91 91310191 Priority date : 05.11.1991 Priority country : EP

(54) HYDROTALCITE-LIKE MATERIAL FOR ABSORBING ORGANIC TOXIC MATERIAL FROM WATER AND METHOD FOR ABSORBING ORGANIC TOXIC MATERIAL FROM WATER

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove org. toxic materials (such as org. chlorines, insect resist agents and wool treatment byproducts) from water by bringing water into contact with hydrotalcite-like materials.

CONSTITUTION: Org. toxic materials are absorbed from water by means of a substance expressed by the formula: $Mk+mNn+p(OH)2Azy-x.H2O$ (wherein, M is 1+ or 2+ cation or combination thereof, N is 3+ or 4+ cation or combination thereof, k is the total molar fraction of respective 1+ cation, m is the total molar fraction of respective 2+ cation, n is the total molar fraction of respective 3+ cation, p is the total molar fraction of respective 4+ cation, either of k or m can be 0 and both cannot be 0, and m or n and p can be 0, $k+m+n+p=1$, Azy⁻ is an anion with charge y⁻ and molar fraction z, or a combination of identical or different y⁻ anion, $k+2m+3n+4p-2z=0$, x is within a range of 1-100).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.04.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.02.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-7672

(43)公開日 平成6年(1994)1月18日

(51)Int.CI.⁵

B 01 J 20/02

C 02 F 1/28

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7202-4 G

Z A B A

審査請求 有 請求項の数2

(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-321280

(22)出願日 平成4年(1992)11月5日

(31)優先権主張番号 91310191.1

(32)優先日 1991年11月5日

(33)優先権主張国 イギリス(GB)

(71)出願人 591007000

ジョセフ・クロスフィールド・アンド・サンズ・リミテッド

JOSEPH CROSFIELD & SONS LIMITED

イギリス国、ダブリュエイ5・1エイビー、
ウォーリントン、バンク・クエイ(番地
なし)

(74)代理人 弁理士 山崎 行造(外2名)

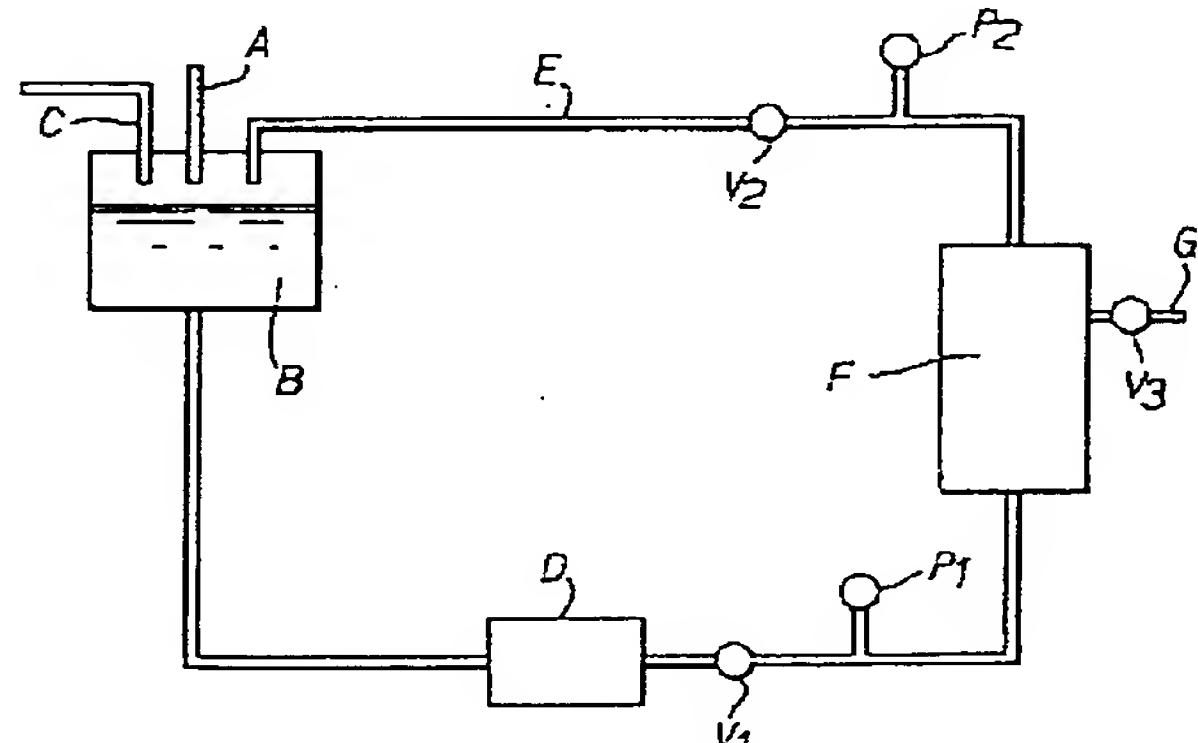
最終頁に続く

(54)【発明の名称】水から有機毒性物質を吸収するためのハイドロタルサイト様物質及び水から有機毒性物質を吸収するための方法

(57)【要約】

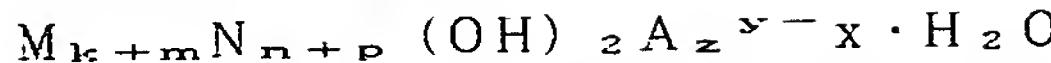
【目的】本発明の目的は、水から有機毒性物質を除去する方法を提供することである。

【構成】水供給源からの有機毒性物質の除去は、その水をハイドロタルサイト様物質と接触させることにより効率よく達成される。毒性物質には有機塩素類、抗虫剤、毛処理副生物が含まれる。



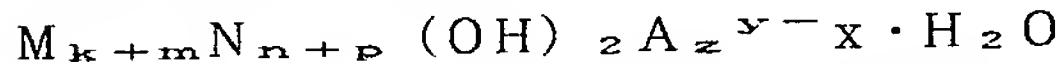
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式：



(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかがそしてm又はn及びpが0であり得て $k+m+n+p=1$ であり、 A_{z-y} は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k+2m+3n+4p-2-z=0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で表わされる、水から、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を吸収するためのハイドロタルサイト様物質。

【請求項2】 下記式：



(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかがそしてm又はn及びpが0であり得て $k+m+n+p=1$ であり、 A_{z-y} は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k+2m+3n+4p-2-z=0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で表わされるハイドロタルサイト様物質を、有機毒性物質を含有する水と接触させスラリーを形成させ、その後に前記スラリーからハイドロタルサイト様物質を除去する、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を吸収するための方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水からの有機毒性物質の除去に関する。

【0002】

【従来の技術】 前記有機毒性物質、例えば、農薬、除草剤及び有機ハロゲン類は種々の水供給源に見出だされる。それらは、農業用物質の流出からの自然発生的なもの又は、例えば織物処理のような工業的工程の生成物であり得る。これらの有機毒性物質を水供給源から有効な方法で除去する一般的な要求がある。

【0003】 有機毒性物質は種々の工業的及び農業的処理に用いられ、通常、水供給源に存在している。それらは工業排出物又は農業排水流出液であり得る。有機毒性物質のそれらの使用の例としては、

i) 有機塩素及び有機磷酸塩が農薬及び除草剤として作用する生毛の洗い流しにおいて。それらには、羊毛に慎重に適用される洗羊液農薬及び、処理された草木に接触するときに羊毛によって拾い上げられる農薬が含まれる。

ii) 抗虫剤、すなわち、虫除け剤。それらの農薬は織物繊維にいくらか直接的であり、ガの幼虫に対して殺生作用を有する。

iii) 吸收可能な有機ハロゲン類は、毛を塩素で処理する場合、毛の耐縮処理中に生成され、高度に塩素化された蛋白質破碎物質がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、水からこれらの有機毒性物質を除去する手段が明らかに必要である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、水から有機毒性物質を吸収するためにハイドロタルサイト様物質(H-T)を用いることを目的とする。これらの物質は比較的低濃度においてさえ、水から有機毒性物質を除去できる非常に有効な吸収剤である。通常、前記有機毒性物質は、水中に水供給源によって数ppb(10億分の部)乃至数千ppm(100万分の部)濃度で存在し、ハイドロタルサイト様物質は水に基づいて0.001重量%乃至1.0重量%の量で添加される。この手段によって有機毒性物質は水から除去されるばかりでなく、濃縮もされる。有機毒性物質は、その後加熱、化学的作用又は生物学的処理により破壊され得る形態である。従って、ハイドロタルサイト様物質を用いることによって、水から有機毒性物質を除去するのに費用に対し最も効率のよい手段である。有機毒性物質を一部除去するのにその他の方法を用いる場合、ハイドロタルサイト様物質は最終段階で濃度を低減させるのに用いられる。

【0006】 水を吸収剤に接触させる手段は、有機毒性物質及び関係する工業的方法に適切であるように選択される。接触方法の例としては、濾過床(吸収剤のみを用いるか又は砂のような濾過助剤とともに吸収剤を用いて)、濾筒及び連結された濾過手段を備えた攪拌タンクが挙げられる。

【0007】 従って、本発明はハイドロタルサイトとして公知の式、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で表わされる化合物に関連する陰イオン交換物質(便宜上、以下ではハイドロタルサイト様物質という)を用いる。か焼した物質も含まれる。

【0008】 本発明に有用なハイドロタルサイト様物質は下記の式:

$M_{k+m}N_{n+p}(OH)_{z}A_{z-y-x}\cdot H_2O$ で表わされる化合物に関する(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの

個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかがそしてm又はn及びpが0であり得て $k + m + n + p = 1$ であり、 $A_{z^{-}}$ は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k + 2m + 3n + 4p - 2 - zy = 0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で表わされる。

【0009】上記式における陽イオンMの例としては、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ca^{2+} 及び Sr^{2+} が挙げられる。好ましいN陽イオンには、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 及び Sn^{4+} が含まれる。

【0010】好ましい二価の陽イオンは、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 又は Mg^{2+} 又はそれらのイオンの組み合わせ又は他の二価のイオンとの組み合わせである。

【0011】陰イオンAは無機又は有機の陰イオンである。好ましい無機の陰イオンAは、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 及び OH^- である。有機の陰イオンの例としては、シトレート及びステアレートのようなカルボキシレートイオンである。

【0012】本発明におけるハイドロタルサイト様物質の例としては、 $\text{Zn}_{16}\text{Al}_2(\text{OH})_{36}(\text{Cl}_2)_x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{NO}_3)_2\text{xH}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{16}\text{Al}_2(\text{OH})_{36}(\text{Cl}_2)_x\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

【0013】ハイドロタルサイト様化合物の製造法は知られており、Synthesis of Anionic Clay Minerals (Mixed Metal Hydroxides, Hydrotalcite)と題されたWalter T Reichleによる論文が公開されているソリッド・ステート・イオニックス (Solid State Ionics)、22巻(1986年)、135-141頁及び、Anionic Clay Mineralsと題されたWalter T Reichleによる論文が公開されているChemtech (1986年1月)、58-63頁を含む多くの刊行物に記載されている。

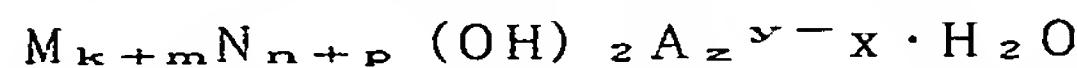
【0014】本発明者らは、110オングストローム以下の粒度を有するハイドロタルサイト様物質が110オングストロームより大きい粒度を有する物質より速い速度で吸収できることを見出だした。この、より微細な粒度は100オングストローム以下であり、より好ましくは40乃至100オングストロームである。これらの粒度は(001)方向にX線回析により測定される。

【0015】本発明の第一の目的は、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を水から吸収するために、下記式：

$M_{k+m}N_{n+p}(\text{OH})_z A_{z^{-}} x \cdot H_2\text{O}$
(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計

であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかがそしてm又はn及びpが0であり得て $k + m + n + p = 1$ であり、 $A_{z^{-}}$ は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k + 2m + 3n + 4p - 2 - zy = 0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で記載されるハイドロタルサイト様物質を用いることである。

10 【0016】本発明の第二の目的は、下記式：



(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかがそしてm又はn及びpが0であり得て $k + m + n + p = 1$ であり、 $A_{z^{-}}$ は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k + 2m + 3n + 4p - 2 - zy = 0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で記載されるハイドロタルサイト様物質を用いることである。

20 【0017】ハイドロタルサイト様物質を、有機毒性物質を含有する水と接触させ、スラリーを形成させ、前記ハイドロタルサイト様物質は有機毒性物質を吸収し、その後にハイドロタルサイト様物質をスラリーから除去する、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を水から吸収するための方法を提供することである。

30 【0017】A. 亜鉛/アルミニウムハイドロタルサイト様物質

本発明に有用な亜鉛/アルミニウムハイドロタルサイト様物質は下記の方法の1つにおいて又は本技術分野において公知の他の方法において製造される。1. 8:1のモル比の塩化亜鉛と塩化アルミニウムの1モル dm^{-3} 溶液を調製した。この溶液に水酸化ナトリウムの2モル dm^{-3} 溶液を塩化物溶液の最初のpHがおよそ3からpH6.75になるまで添加した。白色のゲル様析出物が形成され、遠心分離によりこれを分離した。その後にその析出物を脱イオン水中で懸濁、その後に遠心分離によって洗浄した。この洗浄工程を数回繰り返した。次にゲルを80°C乃至100°Cで乾燥し、そして微粉末に粉碎した。2. 8:1のモル比の塩化亜鉛と塩化アルミニウムの1モル dm^{-3} 溶液を調製し、そして5リットル容の、攪拌機を備えたビーカーに水酸化ナトリウムとともに同時にポンプで注ぎ込んだ。反応混合物において6.5のpHを保つように水酸化ナトリウムの添加速度を変化させた。得られたゲルを分離し、上記のように洗浄した。その後に洗浄した析出物の粒子を異なる下記の方法

50 において乾燥した。

- a) 噴霧乾燥、
- b) アルコール中でスラリー化させ、濾過し、50°Cでオーブン乾燥、その後に得られた析出物をハンマーミルにかけ、微粉末にした。
- c) 非イオン性界面活性剤（ICIからのSynperonic A7）中にスラリー化させ、濾過し、50°Cでオーブン乾燥した。次に得られた析出物をハンマーミルにかけ、微粉末にした。

【0018】B. マグネシウム／アルミニウムハイドロタルサイト様物質

本発明に有用なマグネシウム／アルミニウムハイドロタルサイト様物質を下記の方法又は本技術分野において公知の他の方法で調製した。98リットルの水に水酸化ナトリウム19.5kgを添加し、その後に硝酸マグネシウム25kg及び硝酸アルミニウム18.3kgを73リットルの水中に溶解し、Mg : Alの比を3:1にした。その硝酸溶液を攪拌しながら30分間かけて添加した。その溶液を90°C間乃至100°Cで2時間加熱した。得られた析出物を濾過しそして洗浄した。その析出物を下記のように処理した。

- (i) 試料を水中に再懸濁させ、10%の固体スラリーを得、(ii)試料を噴霧乾燥し、そして(iii)試料をおおよそ120°Cでオーブン乾燥し、そして流体エネルギーミルを用いて微粉末にした。

【0019】C. 小粒度のMg／Alハイドロタルサイト様物質

本発明に有用な微細粒度のマグネシウム／アルミニウム*

$$FWHM_L = \frac{2.00}{B} \quad \text{又は}$$

を用いて、幅(B)を測定し、これらをローレンツ(lorentzian)又は正方形(squared)ローレンツ(lorentzian)プロフィールに当てはめ、(001反射ピークを全幅半値に変える。ピークの位置及びFWHM値を、EF Kaelbu、Handbook of X-rays [マクグロウ・ヒル(1967年)]に記載されているシェーラー(Scherrer)の等式に挿入し、それから粒度を計算できる。粒度は53オングストロームであることがわかった。

【0022】ハイドロタルサイト様物質の形態学はその調製法に依存することが見出だされた。特に好ましいのは、噴霧乾燥のような多孔性物質を生じさせる調製法である。

【0023】本発明を例示するために、吸収剤としてハイドロタルサイト様物質を使用する実施例を、工業的規模で本発明を実施するのに用いられた、水から有機毒性※

表1A-すべての濃度はppbで表わされている。

	処理前		処理後	
	総OC	総OP	総OC	総OP
廃液1 (限外濾過透過液)	BDL	57	BDL	BDL
廃液2 (酸分解)	3	84	4	BDL

*ハイドロタルサイト様物質を下記のように調製した。水酸化ナトリウム／炭酸ナトリウムアルカリ混合溶液150リットルから成り、5Mの総陰イオン濃度及び、3:1の水酸化物対炭酸化物のモル比を有するアルカリ溶液をおおよそ66リットルの脱イオン水を含有する容器に添加し、pHを中和からおおよそpH10に上げた。

【0020】2Mの総金属イオン濃度及び、3:1のマグネシウム対アルミニウムのモル比を有する硫酸アルミニウム及び硫酸マグネシウムの溶液をその容器に添加し、その容器の内容物を攪拌した。硫酸塩溶液の添加速度を、溶液のpHを10乃至10.5に保つように調製した。硫酸溶液を添加するとすぐに析出物が出たが、得られたスラリーを冷却して25°Cの温度に保った。その反応時間はおおよそ50分であり、溶液の添加が完了するやいなや10分間の攪拌を加えた。次にそのスラリーを圧搾して濾過ケーキを生成し、そのケーキを脱イオン水で洗浄した。その洗浄濾過物質を塩化バリウム溶液を用いて硫酸塩陰イオンの存在について試験すると、ほとんどの硫酸塩がケーキから除去されていることを示した。次にそのケーキを1時間風乾し、その後に環状乾燥機に通し、その後に流体エネルギーミル中で5乃至7ミクロンの粒度に粉碎した。

【0021】この物質の粒度をフィリップスシリーズ17回析計及びCuk α 線を用いてX線粉末回析により測定した。

$$FWHM_{S_{Q,L}} = \frac{1.29}{B}$$

※物質を除去するための単純なプラントを表わす单一の図面を参照しながら記載する。

【0024】

【実施例】

【実施例1】

生毛洗毛廃液から農薬を除去した。前記の方法Cを用いて調製したMg／Al HTの試料を用いて有機塩素(O C)及び有機リン酸塩(OP)を除去した。酸分解及びタンク中和した後の廃液試料を限外濾過透過水の試料とともに回収した。その試料を農薬含量に関してHT処理の前と後に分析した。HT処理後の分析を沸点温度で1.0重量%の量で攪拌したビーカー中で行い、その後に濾過した。結果を表1Aに示す。これらは、OC及びOPの量が効果的に低減したことを示す。

【0025】

廃液3

(酸分解+中和)

II

B D L = 装置の検出限界未満

【0026】限外濾過及び酸分解（中和する又はしない）は、洗毛液の非常に高い化学的酸素要求量を低減させるための標準的方法である。どちらの方法も廃液中の農薬の量をどちらの方法も低減しなかった。

【0027】表1Bにおいて、限外濾過透過液にリンデ*

表1B

i. 非処理透過液	総O C (ppb)	総O P (ppb)
0.5 重量%のHTで処理後	1.48	76.7
ii. 農薬添加した非処理透過液	B D L	4.70
0.1 重量%のHTでの処理後	82	1496.2

0.1 重量%のHTでの処理後	B D L	B D L
-----------------	-------	-------

※処理した。

【0029】実施例2
HTを用いて抗虫（IR）剤残留物を染料廃液から除去した。吸収剤を前記の方法Cを用いて調製した。

【0030】IR剤、スルコフロウ（Sulcofurou）(A)、フルコフロン（Flucofuron）(B)及びペルメスリン（Permethrin）(C)の残留量を含有する染浴液をHTで約20

【0032】

表2

試料	濃度 (mg/リットル)		除去率%
	対照	処理後	
A	7.53	4.52	40.0
B	18.25	0.14	99.2
C i)	0.992	0.103	89.6
C ii)	0.456	0.082	82.0
C iii)	0.664	< 0.020	> 95.5

【0033】実施例3

吸収可能な有機ハロゲン類（AOX）をHTで処理して30除去した。前記の方法Cを用いて吸収剤を調製した。

【0034】耐収縮（SR）物質を含有する排出された毛処理液をHTで処理した。耐収縮処理においては、毛を塩素に接触させ、その後に中和した。それらの槽からの廃液が予備処理廃液である。続いてその毛を樹脂及び柔軟剤槽中で処理する。HTによりこれらの廃液からAOXを除去することができる。実験の一連において（表3）予備処理廃液を10g/リットルの量で100℃で10分間処理した。第二の系列（表4）において、HTの量を2乃至10g/リットルに増加し、20℃及び40℃の温40

表4-予備処理液のみ

非処理液	AOX ppm
処理後	
20℃で0.2 %のHTで	42.72
20℃で0.4 %のHTで	29.58
20℃で0.6 %のHTで	29.76
20℃で0.8 %のHTで	26.22
20℃で1.0 %のHTで	21.90
40℃で0.2 %のHTで	17.62
	33.36

*ン（OC）、プロペタンフォス（Propetamphos）及びダイアジノン（両方ともOP）を少量添加した結果を示す。すべての試料を沸点で10分間HTで処理した。

【0028】

総O C (ppb)	総O P (ppb)
1.48	76.7
B D L	4.70
82	1496.2

B D L

※処理した。

【0031】1.0重量%のHT量で100℃の温度で30分間処理を行った。HTを濾過で除去し、IR剤の濃度を測定し、最初の対照液と比較した。その結果を表2に示す。

【0032】

度で10分間、予備処理液をHT処理に付した。

【0035】すべての場合に、吸収可能な有機ハロゲンの多量の低減が達成された。

【0036】

表3

	AOX ppm	
	処理前	処理後
予備処理液	24.6	10.6
樹脂／柔軟剤液	6.7	1.1
結合廃液	32.0	16.2

【0037】

9

40°Cで0.4%のHTで
40°Cで0.6%のHTで
40°Cで0.8%のHTで
40°Cで1.0%のHTで

【0038】このように、AOXの除去がHTのより高濃度及びより高温度で増大した。

【0039】実施例4

絨毛織糸製造中に得られた廃液からの虫除け剤、ペルメスリンの除去を証明するために工業的規模の試験を行った。その液を单一図面、図1に示されたプラントにおいて処理した。

【0040】図1において例示されているように、前記の方法Cを用いて調製されたハイドロタルサイトを粉末として又は水中でスラリー化した粉末として管Aを介して反応容器B中に導入した。汚染された廃液を管Cを経由して反応容器Bに導入し、そこでハイドロタルサイトと反応させ、それによって溶液から汚染物質を除去し、それらをハイドロタルサイト粒子の表面に吸着させた。

【0041】反応容器からのハイドロタルサイトのスラリーと処理された廃液をポンプDに流入させた。スラリーをそのポンプからバルブV₁を介し、管状PTFE半透膜の束Fの中心まで通した。PTFE膜の孔径は1μであった。その膜は垂直方向に固定されており、スラリーを上方向にポンプで注入した。膜の頭部からスラリーをバルブV₂及び管Eを経由して反応容器Bにもどした。

【0042】もどしたスラリー流れにより十分な攪拌が反応容器に与えられ、ハイドロタルサイトと汚染された廃液の均質混合を保証した。機械的混合は必要でなかった。

【0043】バルブV₁及びV₂の位置を調整することにより、圧力計P₁及びP₂で測定された差圧を管状膜の束の頭部と底部の間に確立され得る。この差圧が、水が膜中の細孔に力で押し通されるように、膜を横切る圧力降下を調整する。ハイドロタルサイトの粒子は余りに大きくて細孔を通過することができないで膜管の内側に保持される。膜を通る水は透過液として知られており、管Gに沿っているバルブV₃を介してフィルターから除去されることができる。

【0044】その系から透過液が除去される速度は、ポンプが膜管の上へスラリーを通す速度に比較して非常に低い。ポンプを出るスラリー1リットル毎に、95%より*

試料の説明

未処理の染料廃液
透過液が流出後12分後
透過液が流出後32分後
透過液が流出後74分後
透過液が流出後 132分後
透過液が流出後 206分後

ペルメスリン(μg/リットル)

676.4
23.7
15.1
11.3
4.5

ペルメスリンを検出せず

【0050】これらの結果により、ペルメスリン量の最

10

19.28
18.20
16.50
14.20

*多い呼び水(the pump)が反応容器に戻される。5%未満が清浄された透過液としてとして除去される。この非常に高い割合が膜表面を横切るハイドロタルサイト粒子の高速度を保証し、その膜の汚れを防止する。

【0045】清浄な透過液が管Gを経由して引かれるので、反応容器内の液体のレベルが落ちる。もし新たな未処理の廃液が透過液がその系から除去されるのと同じ速度で管Cを経由して添加されるなら、反応容器内に一定の量の液体、従って一定の滞留時間が保持される。ハイドロタルサイトが使い尽くされるまでその系により清浄透過液が生成され、その時点でフィルターを停止させ、スラリーをなくし、水及び新たなハイドロタルサイトで再び満たし、再開始することができる。

【0046】80/20の毛/ナイロン絨毛織糸のかせ染めから生じた染浴廃液からの虫除け剤ペルメスリンを除去するHTの能力を示すために下記の試験を行った。

【0047】同様な試験方法を、反応タンクに投入するハイドロタルサイトの量のみを変えて全部で3回行った。その手順は以下の通りである。

i) 反応容器に染浴廃液約10乃至12リットルを入れた。
ii) 既知量のハイドロタルサイトを反応容器に添加し、そしてハイドロタルサイト廃液スラリーを5分間フィルターに循環させた。この段階でその系から透過液は除去されなかった。この5分間の混合時間により廃液中にハイドロタルサイトの良好な分散がなされた。

iii) 次にバルブV₃を開放し、分当り 150mlの速度で系から透過液を除去した。反応容器における液のレベルが落ちたので、新たな染浴廃液をCを経由して添加した。
iv) 一定の間隔で、試料を回収し、分析に出した。ハイドロタルサイトによって処理されていない染浴廃液の試料も又分析に出した。

【0048】一回目

染浴体積	2200リットル
染色した毛の重量	82kg
虫除け剤	ペルメスリンの10%活性溶液を繊維の0.04重量%添加したハイドロタルサイト60gを反応タンクに添加した。

【0049】

試料の説明	ペルメスリン(μg/リットル)
未処理の染料廃液	676.4
透過液が流出後12分後	23.7
透過液が流出後32分後	15.1
透過液が流出後74分後	11.3
透過液が流出後 132分後	4.5
透過液が流出後 206分後	ペルメスリンを検出せず

50 初の激しい低減その後に、機器の検出限界未満までの非

常に緩やかな（ほとんど漸近の）下降を示す。しかし、これらの結果は廃液の単独の体積からの結果ではないことを認識していかなければならない。フィルターの反応タンクへの廃液10リットルの最初の投与量でフィルター系にペルメスリン $10 \times 676.4 \mu\text{g}$ すなわち 6.8mg が置かれた。その次の3.5時間で、さらに 16.2mg ($24 \times 676.4 \mu\text{g}$) のペルメスリンがその反応タンクに添加された。従ってハイドロタルサイトの 60g 投与量により除去された

試料の説明	ペルメスリン ($\mu\text{g}/\text{リットル}$)
未処理の染料廃液	40.4
透過液が流出後 5分後	< 0.8
透過液が流出後20分後	ペルメスリンを検出せず

【0053】これらの結果も又、新たな量の染浴廃液を連続的にフィルター系の反応タンクに添加しても、時間とともにペルメスリンの量の多くのそして一様の低減を示した。総量で、 20g のハイドロタルサイトが実験の20分間に $76 \mu\text{g}$ ものペルメスリンを除去した。

【0054】3回目

試料の説明	ペルメスリン ($\mu\text{g}/\text{リットル}$)
未処理の染料廃液	96.9
透過液が流出後12分後	17.3
透過液が流出後37分後	0.8
透過液が流出後79分後	ペルメスリンを検出せず
透過液が流出後 119分後	ペルメスリンを検出せず
透過液が流出後 167分後	ペルメスリンを検出せず
透過液が流出後 235分後	ペルメスリンを検出せず

【0056】上記の2つの試みで観察されたように、ペルメスリン量の最初の激しい低減、その後に機器の検出限界未満の量までのゆるやかな下降が注目される。上記の試みに共通して、新たな量の染浴廃液を系に連続的に添加した。反応タンクへの廃液の最初の投与量によりペルメスリン $12 \times 96.9 \mu\text{g}$ すなわち 1.16mg がフィルター系に置かれた。約4時間の間に、総量で 2.13mg ($22 \times 96.4 \mu\text{g}$) のペルメスリンを含有する染料液22リットルを反応タンクに添加した。従って、ハイドロタルサイト 40g 投与量により除去された虫除け剤の総量は 3.3mg であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】水から有機毒性物質を除去するためのプラントを示した図である。

虫除け剤の総量は 23mg であった。

【0051】2回目

染浴体積 4800リットル
染色した毛の重量 160kg
虫除け剤 ペルメスリンの10%活性溶液を繊維の0.08重量%添加した反応タンクにハイドロタルサイト 20g を添加

【0052】

試料の説明 ペルメスリン ($\mu\text{g}/\text{リットル}$)
未処理の染料廃液 40.4
透過液が流出後 5分後 < 0.8
透過液が流出後20分後 ペルメスリンを検出せず
染浴体積 19800 リットル
染色した毛の重量 1162kg
虫除け剤 ペルメスリンの10%活性溶液を繊維の0.08重量%添加した反応タンクにハイドロタルサイト 40g を添加

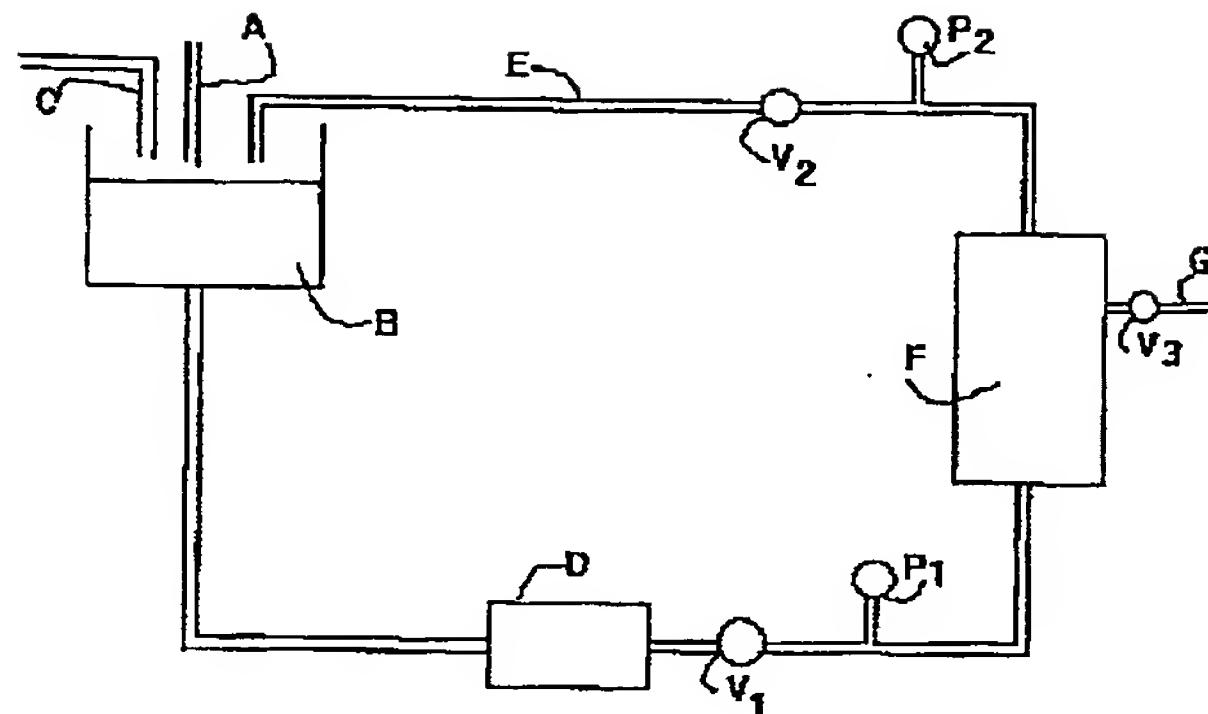
【0055】

試料の説明 ペルメスリン ($\mu\text{g}/\text{リットル}$)
未処理の染料廃液 96.9
透過液が流出後12分後 17.3
透過液が流出後37分後 0.8
透過液が流出後79分後 ペルメスリンを検出せず
透過液が流出後 119分後 ペルメスリンを検出せず
透過液が流出後 167分後 ペルメスリンを検出せず
透過液が流出後 235分後 ペルメスリンを検出せず

【符号の説明】

A	管
B	反応容器
30 C	管
D	ポンプ
E	管
F	管状PTFE半透膜
G	管
V ₁	バルブ
V ₂	バルブ
V ₃	バルブ
P ₁	圧力計
P ₂	圧力計

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成4年12月2日

【手続補正1】

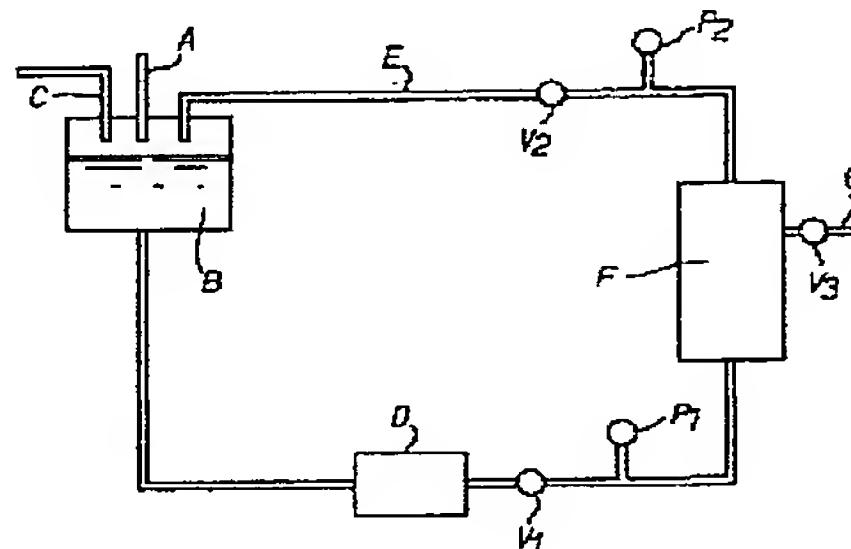
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年4月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 下記式：

$$M_{k+m}N_{n+p}(OH)_zA_{z-y-x}\cdot H_2O$$

(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかが又はn及びpが0であり

得て $k + m + n + p = 1$ であり、 A_{z-y-x} は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k + 2m + 3n + 4p - 2 - z = 0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で表わされるハイドロタルサイト様物質を、有機毒性物質を含有する水と接触させ、スラリーを形成させ、前記ハイドロタルサイト様物質に前記有機毒性物質を吸収させ、その後に前記スラリーからハイドロタルサイト様物質を除去する、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を吸収するための方法。

【手続補正2】

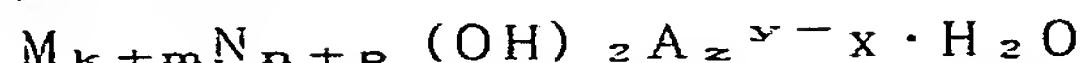
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】 本発明に有用なハイドロタルサイト様物質は下記の式：



(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかが又はn及びpが0であり得て $k+m+n+p=1$ であり、 A_{z-y} は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k+2m+3n+4p-2-z=0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で表わされる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0014

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0014】 本発明者らは、110オングストローム以下の粒度を有するハイドロタルサイト様物質が110オングストロームより大きい粒度を有する物質より速い速度で吸収できることを見出だした。好ましくは粒度は100オングストローム以下であり、より好ましくは40乃至100オングストロームである。これらの粒度は<001>方向にX線回析により測定される。

【手続補正4】

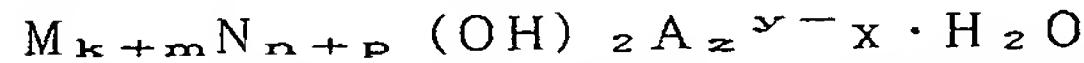
【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0015

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0015】 本発明の第一の目的は、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を水から吸収するために、下記式：



(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかが又はn及びpが0であり得て $k+m+n+p=1$ であり、 A_{z-y} は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k+2m+3n+4p-2-z=0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で記載されるハイドロタルサイト様物質を用いることである。

【手続補正5】

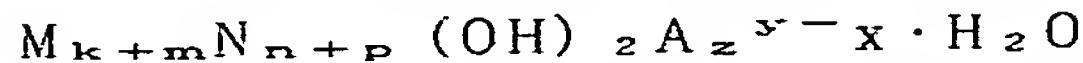
【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0016

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0016】 本発明の第二の目的は、下記式：



(式中、Mは1+又は2+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、Nは3+又は4+陽イオン又はそれらの組み合わせであり、kは1+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、mは2+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、nは3+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、pは4+陽イオンの個々のモル分率の合計であり、kとmの両方でなくどちらかが又はn及びpが0であり得て $k+m+n+p=1$ であり、 A_{z-y} は電荷y-及びモル分率zの陰イオンであるか又は同じ又は異なるy-の陰イオンの組み合わせであり、 $k+2m+3n+4p-2-z=0$ であり、xは1乃至100の範囲である)で記載されるハイドロタルサイト様物質を、有機毒性物質を含有する水と接触させ、スラリーを形成させ、前記ハイドロタルサイト様物質は有機毒性物質を吸収し、その後にハイドロタルサイト様物質をスラリーから除去する、農薬、除草剤、抗虫剤及び有機ハロゲン類を含む有機毒性物質を水から吸収するための方法を提供することである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0017

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0017】 A. 亜鉛／アルミニウムハイドロタルサイト様物質

本発明に有用な亜鉛／アルミニウムハイドロタルサイト様物質は下記の方法の1つにおいて又は本技術分野において公知の他の方法において製造される。1. 8:1のモル比の塩化亜鉛と塩化アルミニウムの1モルdm⁻³溶液を調製した。この溶液に水酸化ナトリウムの2モルdm⁻³溶液を塩化物溶液の最初のpHがおよそ3からpH6.75になるまで添加した。白色のゲル様析出物が形成され、遠心分離によりこれを分離した。その後にその析出物を脱イオン水中で懸濁、その後に遠心分離によって洗浄した。この洗浄工程を数回繰り返した。次にゲルを80°C乃至100°Cで乾燥し、そして微粉末に粉碎した。2. 8:1のモル比の塩化亜鉛と塩化アルミニウムの1モルdm⁻³溶液を調製し、そして5リットル容の、攪拌機を備えたビーカーに水酸化ナトリウムの5モルdm⁻³溶液とともに同時にポンプで注ぎ込んだ。反応混合物において6.5のpHを保つように水酸化ナトリウムの添加速度を変化させた。得られたゲルを分離し、上記のように洗浄した。その後に洗浄した析出物の粒子を異なる下記の方法において乾燥した。

- a) 噴霧乾燥、
- b) アルコール中でスラリー化させ、濾過し、50℃でオープン乾燥、その後に得られた析出物をハンマーミルにかけ、微粉末にした。
- c) 非イオン性界面活性剤（ICIからのSynperonic A7）中にスラリー化させ、濾過し、50℃でオープン乾燥した。次に得られた析出物をハンマーミルにかけ、微粉末にした。

【手続補正7】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0020**【補正方法】**変更**【補正内容】**

【0020】 2Mの総金属イオン濃度及び、3:1のマグネシウム対アルミニウムのモル比を有する硫酸アルミニウム及び硫酸マグネシウムの溶液をその容器に添加し、その容器の内容物を攪拌した。硫酸塩溶液の添加速度を、溶液のpHを10乃至10.5に保つように調整した。硫酸塩溶液を添加するとすぐに析出物が出たが、得られたスラリーを冷却して25℃の温度に保った。その反応時間はおよそ50分であり、溶液の添加が完了するやいなや10分間の攪拌を加えた。次にそのスラリーを圧搾して濾過ケーキを生成し、そのケーキを脱イオン水で洗浄した。その洗浄濾過物質を塩化バリウム溶液を用いて硫酸陰イオンの存在について試験すると、ほと

んどの硫酸塩がケークから除去されていることを示した。次にそのケークを1時間風乾し、その後に環状乾燥機に通し、その後に流体エネルギーミル中で5乃至7ミクロンの粒度に粉碎した。

【手続補正8】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0026**【補正方法】**変更**【補正内容】**

【0026】 限外濾過及び酸分解（中和する又はしない）は、洗毛液の非常に高い化学的酸素要求量を低減させるための標準的方法である。どちらの方法も廃液中の農薬の量を低減しなかった。

【手続補正9】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0044**【補正方法】**変更**【補正内容】**

【0044】 その系から透過液が除去される速度は、ポンプが膜管の上へスラリーを通す速度に比較して非常に低い。ポンプを出るスラリー1リットル毎に、95%より多くが反応容器に戻される。5%未満が清浄な透過液として除去される。この非常に高い割合が膜表面を横切るハイドロタルサイト粒子の高速度を保証し、その膜の汚れを防止する。

フロントページの続き

(72)発明者 キース・ロバート・エフ・コケット
英国、ダブリューエイ4・4ジェイエック
ス・チェシャー、ビア・ウォーリントン、
プレストン-オン-ザ-ヒル、ツネル・エ
ンド 6

(72)発明者 マーチン・コンキャノン
英国、エル48・9ワイディー・マーシーサ
イド、ウィラル、ウエスト・キーピー、グ
レンジ・ファーム・クレセント 35
(72)発明者 モーリス・ウェブ
英国、シーエイチ3・5エルディー・チ
シア、チェスター、ビカーズ・クロス、
グリーン・レーン 117